

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

特許第3044304号  
(P3044304)

(45) 発行日 平成12年5月22日 (2000.5.22)

(24) 登録日 平成12年3月17日 (2000.3.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/49

C 0 4 B 35/49

T

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 F

請求項の数 3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-377329

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998.12.28)

審査請求日 平成10年12月28日 (1998.12.28)

(73) 特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 楠本 慶二

愛知県名古屋市長久区平和が丘三丁目72番地

(72) 発明者 関谷 忠

愛知県名古屋市守山区弁天が丘701番地

(74) 指定代理人 220000334

工業技術院名古屋工業技術研究所長

審査官 深草 祐一

(56) 参考文献 特開 平7-133152 (J P, A)

特開 平8-151262 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高性能圧電セラミックスおよびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 PNNの割合が高い高純度のPNN-P T-P Z 固溶体圧電セラミックスを製造する方法であって、出発原料として、酸化鉛 (PbO)、酸化ニッケル (NiO)、酸化ニオブ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>)、および酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>) を使用し、請求項1に示した固溶体のペロブスカイト組成よりも酸化鉛 (PbO) が過剰になるように秤量し、湿式混合等によって混合した後、成型して、大気中で加熱処理を行い、次いで、未反応物を溶解し、粒子を分離し、得られた粒子を成形した後、焼成して焼結体を作製することからなる Pb (Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> - PbZrO<sub>3</sub> 固溶体圧電セラミックスの製造方法。  
【請求項2】 複合ペロブスカイト型化合物の Pb (N

2

i<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> と単純ペロブスカイト型化合物 PbTiO<sub>3</sub> および PbZrO<sub>3</sub> を主成分とするセラミックスにおいて、 Pb (Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>、 PbTiO<sub>3</sub>、 PbZrO<sub>3</sub> を頂点とする三角座標中、 Pb (Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> を X モル%、 PbTiO<sub>3</sub> を Y モル%、 PbZrO<sub>3</sub> を Z モル% とした場合 (ただし、 X+Y+Z=100 とする。)、 組成 (X=52, Y=34, Z=14)、 組成 (X=49, Y=37, Z=14) および 組成 (X=49, Y=34, Z=17) を頂点とする三角形内の組成を主成分とする固溶体圧電セラミックスを製造する請求項1記載の方法。

【請求項3】 ペロブスカイト組成に酸化鉛 (PbO) を過剰に添加し、大気中で 950~1000℃ で 1~2 時間加熱処理を行う請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックアクチュエータに代表される固体変位素子の材料として使用される圧電セラミックスおよびその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、従来の製造方法によって製造された圧電セラミックスよりも格段に優れた変位特性を示す $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 固溶体圧電セラミックス、および当該固溶体セラミックスの製造方法に関する。本発明の圧電セラミックスは、固体変位素子として有用であり、この材料をアクチュエータに代表される固体変位素子に应用することによって、従来の固体変位素子の数倍の大きな変位を示す固体変位素子を実現し、固体変位素子の応用分野の拡大や大幅な小型化、駆動電圧の低減が期待できる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化やインテリジェント化にともなって固体変位素子としてのセラミックアクチュエータの重要性が増加している。現在、セラミックアクチュエータ材料としては、ペロブスカイト型化合物である $PbTiO_3$ （以下、PTと記載することがある。）と $PbZrO_3$ （以下、PZと記載することがある。）の固溶体である $PbTiO_3-PbZrO_3$ 固溶体（以下、PZTと記載することがある。）が主に使用されている。また、この固溶体に複合ペロブスカイト型化合物の $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ （以下、PNNと記載することがある。）を固溶させた $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 固溶体（以下、PNN-PT-PZと記載することがある。）、いわゆるPNN-PT-PZ固溶体は、PZT固溶体よりも低い温度で焼結が可能であり、50mol%PNN-35mol%PT-15mol%PZ組成付近において比較的大きな歪（～0.12%）を示すことから、次世代のセラミックアクチュエータ材料として注目されている（参考文献：“精密制御用ニューアクチュエータ便覧”日本工業技術振興協会固体アクチュエータ研究部会編、（株）フジ・テクノシステム、1994）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、様々な産業分野においてセラミックアクチュエータの利用が検討されているが、セラミックアクチュエータの応用に際して要求される変位特性に対して、従来の圧電セラミック材料で得られる変位量は不十分であり、新規のセラミックアクチュエータ材料の開発および従来材料の変位特性の一層の向上が重要な課題となっている。そこで、本発明者らは、PNN-PT-PZ固溶体の製造方法について鋭意検討した結果、従来の圧電セラミックスに比べて格段に優れた歪特性を有する圧電セラミックスおよび当該圧電セラミックスの製造方法を見出し、本発明を完成するに

至った。PNN-PT-PZ固溶体の主要な成分であるPNNは、従来のセラミック製造方法ではペロブスカイトの単一相を得るのが非常に困難であることが知られている。また、PNNの割合が高いPNN-PT-PZ固溶体の製造についても、従来のセラミック製造方法によって高純度のセラミックスを得ることは困難であった。しかし、本発明者らによって開発された新規の圧電セラミックスの製造方法を用いると、容易に高純度のPNN-PT-PZ固溶体圧電セラミックスの製造が可能であり、その結果、従来のPNN-PT-PZ圧電セラミックスに比べて格段に優れた歪特性を有するセラミックスの開発が可能となった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、以下の技術的手段からなる。

(1) PNNの割合が高い高純度のPNN-PT-PZ固溶体圧電セラミックスを製造する方法であって、出発原料として、酸化鉛(PbO)、酸化ニッケル(NiO)、酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )、酸化チタン( $TiO_2$ )、および酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )を使用し、請求項1に示した固溶体のペロブスカイト組成よりも酸化鉛(PbO)が過剰になるように秤量し、湿式混合等によって混合した後、成型して、大気中で加熱処理を行い、次いで、未反応物を溶解し、粒子を分離し、得られた粒子を成形した後、焼成して焼結体を作製することからなる $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 固溶体圧電セラミックスの製造方法。

(2) 複合ペロブスカイト型化合物の $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ と単純ペロブスカイト型化合物 $PbTiO_3$ および $PbZrO_3$ を主成分とするセラミックスにおいて、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ を頂点とする三角座標中、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ をXモル%、 $PbTiO_3$ をYモル%、 $PbZrO_3$ をZモル%とした場合（ただし、 $X+Y+Z=100$ とする。）、組成( $X=52$ 、 $Y=34$ 、 $Z=14$ )、組成( $X=49$ 、 $Y=37$ 、 $Z=14$ )および組成( $X=49$ 、 $Y=34$ 、 $Z=17$ )を頂点とする三角形内の組成を主成分とする固溶体圧電セラミックスを製造する前記(1)記載の方法。

(3) ペロブスカイト組成に酸化鉛(PbO)を過剰に添加し、大気中で950～1000℃で1～2時間加熱処理を行う(1)記載の方法。

## 【0005】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳細に説明する。上記課題を解決する本発明は、従来の圧電セラミックスよりも格段に優れた歪特性を有する $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 固溶体圧電セラミックスおよび圧電セラミックの製造方法に関するものである。この製造方法によって製造された高性能な圧電セラミックスをセラミックアクチュエータ

の製造に用いることによって、従来のセラミックアクチュエータに比べて数倍の変位を示すセラミックアクチュエータを製造することが可能となり、セラミックアクチュエータの大幅な高変位化や小型化、駆動電圧の低減が実現する。

【0006】本発明の方法では、出発原料として酸化鉛(PbO)、酸化ニッケル(NiO)、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)および酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)が使用される。これらの材料は、所定の割合、例えば、5PbO+0.5NiO+0.5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+1.05TiO<sub>2</sub>+0.45ZrO<sub>2</sub>に混合した後、錠剤、角柱等の適宜の形態に成形して大気中、好適には950~1000℃で1~2時間加熱処理する。材料の混合方法としては、乾式混合、湿式混合、また成型方法としては、金型プレス法や湿式プレス法、加熱処理方法としては、大気中での加熱処理が好適なものとして例示されるが、これらに限定されるものではない。加熱処理した材料は、酸性の水溶液、例えば1Nの酢酸水溶液を用いて未反応物を溶解し、濾過操作によって粒子を分離する。次に、得られた粒子を金型プレス機によって成型した後、PbO雰囲気または大気中、1100~1300℃で1~3時間焼成して焼結体を作製する。焼結手段としては、例えば、普通焼結法、加圧焼結法等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0007】本発明においては、ペロブスカイト組成にPbOを過剰に添加することと950℃以上で熱処理することが重要である。この場合、例えば、前記した固溶体のペロブスカイト組成1molに対して酸化鉛(PbO)を1mol程度過剰になるように添加することが好ましい。後記するように、ペロブスカイト組成にPbOを過剰に添加した試料では、ペロブスカイト相の収率が明らかに増加し、その結果、高純度のPNN-PT-PZ固溶体圧電セラミックスの製造が可能となる。本発明の圧電セラミックスは、上記方法によって製造され、当該圧電セラミックスとしては、Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>とPbTiO<sub>3</sub>およびPbZrO<sub>3</sub>を主成分とするセラミックスにおいて、Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、PbZrO<sub>3</sub>を頂点とする三角座標中、Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>をXモル%、PbTiO<sub>3</sub>をYモル%、PbZrO<sub>3</sub>をZモル%とした場合(ただし、X+Y+Z=100とする。)、組成(X=52, Y=34, Z=14)、組成(X=49, Y=37, Z=14)および組成(X=49, Y=34, Z=17)を頂点とする三角形内の組成を主成分とする圧電セラミックスが好適なものとして使用される。上記圧電セラミックスには、アクチュエータ特性を向上または安定させるために、PbO、NiO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の他に、微量に酸化マンガン(MnO)や酸化ストロンチウム(SrO)などが適宜添加される。本発明の

PNN-PT-PZ圧電セラミックスは、上記組成域で既存の圧電セラミックス以上の歪が得られる。本発明の方法で製造した固溶体は、分散性に優れた0.5~1μmの立方体の粒子であり、これを焼結することによって相対密度90%以上の緻密な焼結体が得られる。

【0008】

【作用】従来のセラミック製造方法では高純度のPNNペロブスカイト相を得ることが非常に困難であることから、高純度のPNN-PT-PZ固溶体圧電セラミックスを製造することは困難であるが、本発明者らが開発した製造方法を用いると高純度な圧電セラミック原料粉体の製造が可能となり、その結果、大きな歪特性を有する圧電セラミックスの組成が発見され、セラミックアクチュエータへの利用が可能になった。本発明の合成方法では、組成の均一性と高純度の達成によって格段の歪量の増加が図られる。以下に、従来のセラミックス製造法および本発明の製造法によって製造した粒子の組成の均一性における差異について詳述する。従来のセラミックス製造法で用いられている固相反応は、原料粒子の接触点から固溶体の合成反応が進行するという不均一な反応である。一般に、固相中での物質移動速度は気相や液相などの他の反応場に比べて極端に遅いことから、本質的に均一な固溶体の合成は極めて困難であり、従来のセラミックス製造法で製造された粒子には多少の組成変動が生じている。このように従来のセラミックス製造法で製造された粒子では、散漫な組成の分布があり、固溶体組成と歪特性は密接に関係していることから、固溶体本来の歪特性の発現は望めない。一方、本発明の方法では、酸化鉛の液相を反応場として利用している。この方法によると、液相中の物質移動速度は固相の場合に比べて格段に速いことから組成変動の少ない均一性の高い固溶体粒子が得られる。よって、本発明の製造法で製造された粒子は、固溶体が本来有している歪特性が発現していることが予想され、事実、従来のセラミックス製造法に比べて大幅な歪特性の改善が図られた。つまり、本発明によって製造される固溶体粒子は、従来のセラミックス製造法で得られる粒子に比べて、粒子の均一性が高く、質的に全く異なっているものと考えられる。

【0009】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。しかし、本発明は当該実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 実施例

##### 1) 方法

本実施例で合成したセラミックスは、複合ペロブスカイト型化合物Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(以後、PNN)と単純ペロブスカイト型化合物であるPbTiO<sub>3</sub>(PT)およびPbZrO<sub>3</sub>(PZ)の固溶体、いわゆるPNN-PT-PZ固溶体である。この化合物については、PNNを多く含む組成領域では通常のセラミック

合成方法でペロブスカイトの単一相を得ることが困難であることが知られており、以下に記述する画期的な製造方法を用いることによって、比較的簡便な製造手順でペロブスカイトの単一相の粒子が得られるようになった。

【0010】本実施例では、セラミックアクチュエータ材料に適した組成として注目されている50mol%PNN-35mol%PT-15mol%PZ組成付近の粒子を合成するとともに焼結体を作製し、それらの変位特性を評価した。

#### 【0011】2) 粒子の合成

出発原料としては、試薬特級の酸化鉛(PbO)、酸化ニッケル(NiO)、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)および酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)を用いた。これらを所定の割合に湿式混合した後、錠剤に成型して大気中、950℃で1時間加熱処理を行った。熱処理した試料については、1Nの酢酸水溶液を用いて未反応物を溶解し粒子を分離した。

#### 【0012】3) 焼結体の製造

得られた粒子を成形した後、PbO雰囲気中、1220℃で3時間焼成して焼結体を作製し、誘電特性と圧電特性をそれぞれインピーダンスアナライザとレーザー型変位計を用いて調べた。即ち、焼結体については、上記の合成方法によって得られた粒子を200MPaで直径12mmの円盤状にプレス成形した後、PbO雰囲気中、1220℃で3時間焼成を行った。その後、焼結体の表面を研磨することによって厚さ1mmとし、焼結体の両面に焼き付け法によって銀電極を形成した。

#### 【0013】4) 結果

その結果、ペロブスカイト組成にPbOを過剰に添加した試料では、ペロブスカイト相の収率が明らかに増加し、950℃以上で熱処理することによってペロブスカイトの単一相となることが分かった。

【0014】本製造方法で製造された固溶体は、分散性に優れた0.5~1μmの立方体の粒子であり、これらの粒子を焼結することによって相対密度90%以上の緻密な焼結体を得られた。

#### 【0015】5) 焼結体の特性

これらの焼結体をシリコン油中、2kV/mmで1時間分極処理を行った後、圧電特性を調べた。その結果、すべての試料で大きな電界誘起歪の発生が観察された。特に、セラミックアクチュエータ材料の組成として近年、注目されている50mol%PNN-35mol%PT-15mol%PZ焼結体の場合、従来の製造方法によ

って製造された焼結体が約0.1%の歪を発生するのに対して、本発明の製造方法によって作製した焼結体では約0.3%の歪が観察され、従来の圧電セラミックスに比べて約3倍の歪特性の向上が認められた。

#### 【0016】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、従来の圧電セラミックスに比べて格段に優れた歪特性を示す圧電セラミックスおよびその原料粉体の製造方法に関するものであり、本発明により、1) PNNの割合が高い高純度の圧電セラミックスを容易に得ることができる、2) 比較的簡便な製造手順でペロブスカイトの単一相の粒子が得られる、3) ペロブスカイト相の収率が著しく増加する、4) 従来の圧電セラミックスに比べて約3倍の歪特性を有する圧電セラミックスを製造することができる、5) 本発明の圧電セラミックスをセラミックアクチュエータ材料として用いることによって、従来の数倍の変位を示す高性能なセラミックアクチュエータを提供することが可能であり、その工業的価値は極めて大きい、という格別の効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の方法によって作製した焼結体の室温における印加電界1500V/mmでの電界誘起歪と組成の関係を示した説明図である。

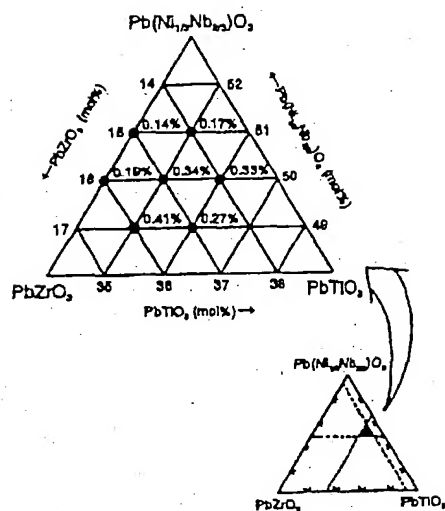
【図2】実施例の方法によって作製した焼結体の印加電界と電界誘起歪の関係を示した説明図である。

#### 【要約】

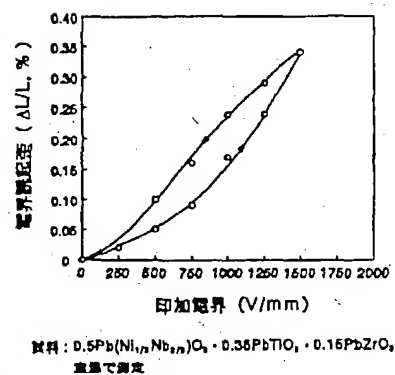
【課題】従来の圧電セラミックスに比べて格段に優れた歪特性を有する圧電セラミック材料および当該圧電セラミックスの新規の製造方法を提供する。

【解決手段】複合ペロブスカイト型化合物のPb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>と単純ペロブスカイト型化合物PbTiO<sub>3</sub>およびPbZrO<sub>3</sub>を主成分とするセラミックスにおいて、Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、PbZrO<sub>3</sub>を頂点とする三角座標中、Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>をXモル%、PbTiO<sub>3</sub>をYモル%、PbZrO<sub>3</sub>をZモル%とした場合(ただし、X+Y+Z=100とする。)、組成(X=52, Y=34, Z=14)、組成(X=49, Y=37, Z=14)および組成(X=49, Y=34, Z=17)を頂点とする三角形内の組成を主成分とする固溶性圧電セラミックス、および当該固溶体セラミックスの製造方法。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C04B 35/49

CA (STN)

JICSTファイル (JOIS)

REGISTRY (STN)

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The rate of PNN is the method of manufacturing the PNN-PT-PZ solid-solution electrostrictive ceramics of a high high grade. as a start raw material A lead oxide (PbO), nickel oxide (NiO), a niobium oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), It casts, after using titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) and a zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>), carrying out weighing capacity so that a lead oxide (PbO) may become superfluous rather than perovskite composition of the solid solution shown in the claim 1, and mixing with wet blending etc. The manufacture method of Pb(nickel<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> solid-solution electrostrictive ceramics which consists of calcinating and producing a sintered compact after heat-treating in the atmosphere, dissolving an unreacted object subsequently, separating a particle and fabricating the obtained particle.

[Claim 2] Pb(nickel<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> of a compound perovskite-type compound Simple perovskite-type compounds PbTiO<sub>3</sub> and PbZrO<sub>3</sub> In the ceramics made into a principal component When X mol % and PbTiO<sub>3</sub> were made and PbZrO<sub>3</sub> is made into Z mol % for the inside of the triangular coordinate which makes the peak Pb(nickel<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, and PbZrO<sub>3</sub>, and Pb(nickel<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> Y mol% (however, it is referred to as X+Y+Z=100.) The method according to claim 1 of manufacturing the solid-solution electrostrictive ceramics which makes a principal component composition in the triangle which makes a vertex composition (X= 52, Y= 34, Z= 14), composition (X= 49, Y= 37, Z= 14), and composition (X= 49, Y= 34, Z= 17). [Claim 3] The method according to claim 1 of adding a lead oxide (PbO) superfluously to perovskite composition, and performing heat-treatment at 950-1000 degrees C in the atmosphere for 1 to 2 hours.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] the solid-state with which this invention is represented by the ceramic actuator -- a variation rate -- the variation rate which was markedly alike and was superior to the electrostrictive ceramics manufactured by the conventional manufacture method in more detail about the electrostrictive ceramics used as a material of an element, and its manufacture method --  $\text{Pb}(\text{nickel } 1/3 \text{ Nb } 2/3) \text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  which shows a property It is related with the manufacture method of solid-solution electrostrictive ceramics and the solid-solution ceramics concerned, the electrostrictive ceramics of this invention -- a solid-state -- a variation rate -- the solid-state which is useful as an element and is represented by the actuator in this material -- a variation rate -- applying to an element -- the conventional solid-state -- a variation rate -- the solid-state in which one several times the big variation rate of an element is shown -- a variation rate -- an element is realized and expansion of the applicable field of a solid-state variation element, a large miniaturization, and reduction of driver voltage can be expected

[0002]

[Description of the Prior Art] a miniaturization and intelligent-izing of recent years and electronic equipment -- following -- a solid-state -- a variation rate -- the importance of the ceramic actuator as an element is increasing It is  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  which is the solid solution of  $\text{PbTiO}_3$  (it may be hereafter indicated as PT), and  $\text{PbZrO}_3$  (it may be hereafter indicated as PZ) which is a perovskite-type compound as a present and ceramic actuator material. The solid solution (it may be hereafter indicated as PZT) is mainly used. Moreover, it is  $\text{Pb}(\text{nickel } 1/3 \text{ Nb } 2/3) \text{O}_3$  of a compound perovskite-type compound to this solid solution. (It may be hereafter indicated as PNN.) (It may be hereafter indicated as PNN-PT-PZ.) The so-called PNN-PT-PZ solid solution can be sintered at temperature lower than the PZT solid solution. From a comparatively big distortion (-0.12%) being shown in near 50mol%PNN-35mol%PT-15mol%PZ composition It is observed as a ceramic actuator material of the next generation (bibliography : "the new actuator handbook for precision control" the volume on Japan Technology Transfer Association solid-state actuator research section meeting, FUJI Techno System, 1994).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the variation rate demanded on the occasion of application of a ceramic actuator although use of a ceramic actuator is considered in various industrial fields in recent years -- the variation rate obtained with the conventional piezo-electric ceramic material to a property -- development of a ceramic actuator material inadequate [ the amount ] and new, and the variation rate of the conventional material -- much more improvement in a property has become an important technical problem then, as a result of considering wholeheartedly the manufacture method of the PNN-PT-PZ solid solution, this invention persons find out the manufacture method of the electrostrictive ceramics which has the distorted property which was markedly alike and was excellent compared with the conventional electrostrictive ceramics, and the electrostrictive ceramics concerned, and came to complete this invention It is known that it is very difficult for PNN which are the main components of

the PNN-PT-PZ solid solution to obtain the single phase of perovskite by the conventional ceramic manufacture method. Moreover, it was difficult to obtain the ceramics of a high grade by the conventional ceramic manufacture method also about manufacture of the PNN-PT-PZ solid solution with the high rate of PNN. however, when the manufacture method of the new electrostrictive ceramics developed by this invention persons was used, development of the ceramics which have easily the distorted property which was markedly alike compared with the conventional PNN-PT-PZ electrostrictive ceramics, and was excellent possible [ manufacture of the PNN-PT-PZ solid-solution electrostrictive ceramics of a high grade ] consequently was attained

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention which solves the above-mentioned technical problem consists of the following technical means.

The rate of PNN is the method of manufacturing the PNN-PT-PZ solid-solution electrostrictive ceramics of a high high grade. (1) As a start raw material A lead oxide (PbO), nickel oxide (NiO), a niobium oxide (Nb 2O5), It casts, after using titanium oxide (TiO2) and a zirconium oxide (ZrO2), carrying out weighing capacity so that a lead oxide (PbO) may become superfluous rather than perovskite composition of the solid solution shown in the claim 1, and mixing with wet blending etc. The manufacture method of Pb(nickel1/3Nb 2/3) O3-PbTiO3-PbZrO3 solid-solution electrostrictive ceramics which consists of calcinating and producing a sintered compact after heat-treating in the atmosphere, dissolving an unreacted object subsequently, separating a particle and fabricating the obtained particle.

(2) Pb(nickel1/3Nb 2/3) O3 of a compound perovskite-type compound Simple perovskite-type compounds PbTiO3 and PbZrO3 In the ceramics made into a principal component When X mol % and PbTiO3 were made and PbZrO3 is made into Z mol % for the inside of the triangular coordinate which makes the peak Pb(nickel1 / 3 Nb 2/3) O3, PbTiO3, and PbZrO3, and Pb(nickel1 / 3 Nb 2/3) O3 Y mol% (however, it is referred to as X+Y+Z=100.) The method of the aforementioned (1) publication which manufactures the solid-solution electrostrictive ceramics which makes a principal component composition in the triangle which makes a vertex composition (X= 52, Y= 34, Z= 14), composition (X= 49, Y= 37, Z= 14), and composition (X= 49, Y= 34, Z= 17). (3) a perovskite -- composition -- a lead oxide (PbO) -- superfluous -- adding -- the atmosphere -- inside -- 950 - 1000 -- degree C -- one - two -- an hour -- heat-treatment -- carrying out -- (-- one --) -- a publication -- a method .

[0005]

[Embodiments of the Invention] Next, it explains still in detail about this invention. Pb(nickel1 / 3 Nb 2/3) O3-PbTiO3-PbZrO3 which has the distorted property which boiled markedly this invention which solves the above-mentioned technical problem rather than the conventional electrostrictive ceramics, and was excellent It is related with the manufacture method of solid-solution electrostrictive ceramics and a piezo-electric ceramic. By using for manufacture of a ceramic actuator the highly efficient electrostrictive ceramics manufactured by this manufacture method, it becomes possible to manufacture the ceramic actuator in which one several times the variation rate of this is shown compared with the conventional ceramic actuator, and a raise in displacement and a miniaturization with a large ceramic actuator, and reduction of driver voltage are realized.

[0006] By the method of this invention, a lead oxide (PbO), nickel oxide (NiO), a niobium oxide (Nb 2O5), titanium oxide (TiO2), and a zirconium oxide (ZrO2) are used as a start raw material. For such material, predetermined is  $5\text{PbO} + 0.5\text{NiO} + 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5 + 1.05\text{TiO}_2 + 0.45\text{ZrO}_2$  comparatively. After mixing, it fabricates in proper forms, such as a tablet and a prism, and heat-treats at 950-1000 degrees C suitably among the atmosphere for 1 to 2 hours. As the mixed method of material, as dry blending, wet blending, and the molding method, although heat-treatment in the atmosphere is illustrated as a suitable thing as a die-press method, the wet pressing method, and the heat-treatment method, it is not limited to these. The heat-treated material dissolves an unreacted object using acid solution, for example, 1-N acetic-acid solution, and separates a particle by filtration operation. Next, after casting the obtained particle with a die-press machine, among PbO atmosphere or the atmosphere, it calcinates at 1100-1300 degrees C for 1 to 3 hours, and a sintered compact is produced. As a sintering means, although a



sintering process, a pressure-sintering method, etc. are usually illustrated, it is not limited to these, for example.

[0007] In this invention, it is important for perovskite composition to heat-treat PbO above to add superfluously and 950 degrees C. It is desirable to add a lead oxide (PbO) to the perovskite composition of one mol of said solid solution, in this case, so that about one mol may become an excess. By the sample which added PbO superfluously to perovskite composition, the yield of a perovskite phase increases clearly, consequently the manufacture of the PNN-PT-PZ solid-solution electrostrictive ceramics of a high grade of it is attained so that a postscript may be carried out. The electrostrictive ceramics of this invention is manufactured by the above-mentioned method. as the electrostrictive ceramics concerned Pb(nickel $1/3$ Nb  $2/3$ ) O $3$  PbTiO $3$  And PbZrO $3$  is set to the ceramics made into a principal component. Pb (nickel $1/3$  Nb  $2/3$ ) -- case where X mol % and PbTiO $3$  were made and PbZrO $3$  is made into Z mol % for O $3$ , PbTiO $3$ , and PbZrO $3$  Y mol% The inside of the triangular coordinate made into the peak, and Pb(nickel $1/3$ Nb  $2/3$ ) O $3$  (however, it is referred to as X+Y+Z=100.) The electrostrictive ceramics which makes a principal component composition in the triangle which makes a vertex composition (X= 52, Y= 34, Z= 14), composition (X= 49, Y= 37, Z= 14), and composition (X= 49, Y= 34, Z= 17) is used as a suitable thing. In order to improve or stabilize an actuator property in the above-mentioned electrostrictive ceramics, manganese oxide (MnO), a strontium oxide (SrO), etc. are suitably added by the minute amount other than PbO, NiO, and Nb 2O $5$ . The distortion more than electrostrictive ceramics with the PNN-PT-PZ electrostrictive ceramics of this invention existing in the above-mentioned composition region is obtained. The solid solution manufactured by the method of this invention is the particle of the 0.5-1-micrometer cube excellent in dispersibility, and the precise sintered compact of 90% or more of relative density is obtained by sintering this.

[0008]

[Function] Since it was very difficult to obtain the PNN perovskite phase of a high grade by the conventional ceramic manufacture method, although it was difficult to manufacture the PNN-PT-PZ solid-solution electrostrictive ceramics of a high grade, composition of the electrostrictive ceramics which the manufacture of piezo-electric high grade ceramic raw material fine particles of will be attained if the manufacture method which this invention persons developed is used, consequently has a big distorted property was discovered, and use to a ceramic actuator was attained. The increase in a marked deformation amount is achieved by the homogeneity of composition, and achievement of a high grade by the synthetic method of this invention. The homogeneous difference of composition of the particle manufactured below according to the conventional ceramic manufacturing method and the manufacturing method of this invention is explained in full detail. The solid phase reaction used by the conventional ceramic manufacturing method is an uneven reaction that the synthetic reaction of the solid solution advances from the point of contact of a raw material particle. Some composition change has arisen to the particle which composition of the uniform solid solution is very difficult the particle, and was generally essentially manufactured by the conventional ceramic manufacturing method from the mass transfer rate in the inside of solid phase being extremely slow compared with other reaction places, such as a gaseous phase and the liquid phase. Thus, by the particle manufactured by the conventional ceramic manufacturing method, there is a distribution of diffuse composition, and since solid-solution composition and the distorted property are closely related, a manifestation of the distorted property of solid-solution original cannot be desired. On the other hand, by the method of this invention, the liquid phase of a lead oxide is used as a reaction place. according to this method, the mass transfer rate in the liquid phase is markedly boiled compared with the case of solid phase, and a homogeneous high solid-solution particle with little composition change is obtained from a quick thing Therefore, it was expected that the distorted property which the solid solution originally has has discovered the particle manufactured by the manufacturing method of this invention, and the improvement of a large distorted property was achieved compared with the fact and the conventional ceramic manufacturing method. That is, it is thought that the solid-solution particle manufactured by this invention has the high homogeneity of a particle compared with the particle obtained by the conventional ceramic

manufacturing method, and it completely differs qualitatively.

[0009]

[Example] Below, based on an example, this invention is explained concretely. However, this invention is not limited at all by the example concerned.

The ceramics compounded by the example 1 method this example are  $\text{PbTiO}_3$  which are compound perovskite-type compound  $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (henceforth, PNN) and a simple perovskite-type compound. (PT) and  $\text{PbZrO}_3$  They are the solid solution of (PZ), and the so-called PNN-PT-PZ solid solution. About this compound, in the composition field containing many PNN(s), it is known for the usual ceramic composition method that it is difficult to obtain the single phase of perovskite, and the particle of the single phase of perovskite came to be obtained in a comparatively simple manufacture procedure by using the epoch-making manufacture method described below.

[0010] While compounding the particle near [ which attracts attention as composition suitable for ceramic actuator material ] 50mol%PNN-35mol%PT-15mol%PZ composition, the sintered compact was produced, and this example estimated those displacement properties.

[0011] 2) As a synthetic start raw material of a particle, the lead oxide ( $\text{PbO}$ ), the nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), the niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), the titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), and the zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ) of a special grade chemical were used. After carrying out wet blending of these to a predetermined rate, it cast to the tablet and heat-treatment was performed at 950 degrees C among the atmosphere for 1 hour. About the heat-treated sample, the unreacted object was dissolved using 1-N acetic-acid solution, and the particle was separated.

[0012] 3) after fabricating the manufacture profit \*\*\*\* particle of a sintered compact, among  $\text{PbO}$  atmosphere, it calcinated at 1220 degrees C for 3 hours, the sintered compact was produced, and dielectric characteristics and the piezo-electric property were investigated using the impedance analyzer and the laser type displacement gage, respectively That is, about the sintered compact, after carrying out press forming of the particle obtained by the above-mentioned synthetic method to the shape of a disk with a diameter of 12mm by 200MPa(s), baking was performed at 1220 degrees C among  $\text{PbO}$  atmosphere for 3 hours. Then, by grinding the front face of a sintered compact, it carried out to 1mm in thickness, and printed on both sides of a sintered compact, and the silver electrode was formed by law.

[0013] 4) By the sample which added  $\text{PbO}$  superfluously, the yield of a perovskite phase increased to a result, consequently perovskite composition clearly, and by heat-treating above 950 degrees C showed the single phase and bird clapper of perovskite.

[0014] The solid solution manufactured by this manufacture method is the particle of the 0.5-1-micrometer cube excellent in dispersibility, and the precise sintered compact of 90% or more of relative density was obtained by sintering these particles.

[0015] 5) the property of a sintered compact -- after performing polarization processing for the sintered compact of these by mm in 2kV /among silicone oil for 1 hour, the piezo-electric property was investigated Consequently, generating of a big electric-field induction distortion was observed by all samples. In the case of the 50mol%PNN-35mol%PT-15mol%PZ sintered compact which attracts attention as composition of ceramic actuator material especially in recent years, it is the conventional manufacture method. To the manufactured sintered compact generating about 0.1% of distortion, with the sintered compact produced by the manufacture method of this invention, about 0.3% of distortion was observed and the improvement in one about 3 times the distorted property of this was accepted compared with the conventional electrostrictive ceramics.

[0016]

[Effect of the Invention] as explained in full detail above, this invention relates to the manufacture method of the electrostrictive ceramics which shows the distorted property which was markedly alike and was excellent compared with the conventional electrostrictive ceramics, and its raw material fine particles By this invention, the electrostrictive ceramics of a high grade with the high rate of 1PNN can be obtained easily. 2) The particle of the single phase of a perovskite is obtained in a comparatively simple manufacture procedure. 3) The electrostrictive ceramics which has one about 3 times the distorted property of this compared with the electrostrictive ceramics of 4 former which the yield of a

perovskite phase increases remarkably can be manufactured. 5) By using the electrostrictive ceramics of this invention as a ceramic actuator material, it is possible to offer the highly efficient ceramic actuator in which one several times [ over the past ] the variation rate of this is shown, and the exceptional effect that the industrial value is very large is acquired.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

PRIOR ART

---

[Description of the Prior Art] a miniaturization and intelligent-izing of recent years and electronic equipment -- following -- a solid-state -- a variation rate -- the importance of the ceramic actuator as an element is increasing. It is  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  which is the solid solution of  $\text{PbTiO}_3$  (it may be hereafter indicated as PT), and  $\text{PbZrO}_3$  (it may be hereafter indicated as PZ) which is a perovskite-type compound as a present and ceramic actuator material. The solid solution (it may be hereafter indicated as PZT) is mainly used. Moreover, it is  $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  of a compound perovskite-type compound to this solid solution. (It may be hereafter indicated as PNN.) (It may be hereafter indicated as PNN-PT-PZ.) The so-called PNN-PT-PZ solid solution can be sintered at temperature lower than the PZT solid solution. From a comparatively big distortion (-0.12%) being shown in near 50mol%PNN-35mol%PT-15mol%PZ composition It is observed as a ceramic actuator material of the next generation (bibliography : "the new actuator handbook for precision control" the volume on Japan Technology Transfer Association solid-state actuator research section meeting, FUJI Techno System, 1994).

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is explanatory drawing having shown the relation between the electric-field induction distortion by 1500v [ /mm ] impression electric field, and composition in the room temperature of the sintered compact produced by the method of an example.

[Drawing 2] It is explanatory drawing having shown the impression electric field of a sintered compact and the relation of electric-field induction distortion which were produced by the method of an example.

---

[Translation done.]

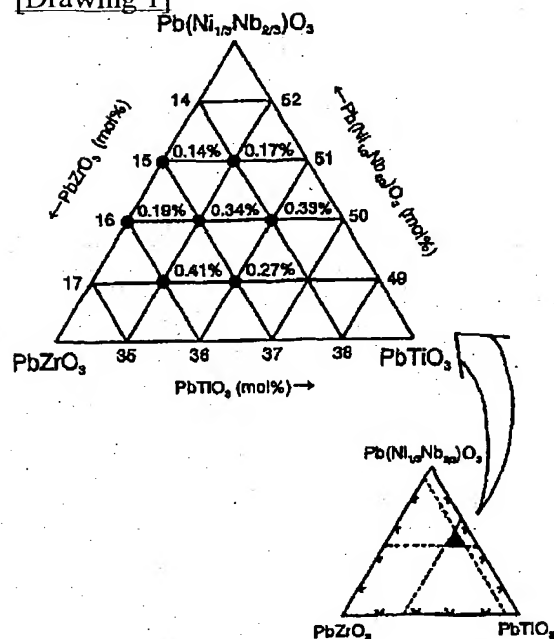
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

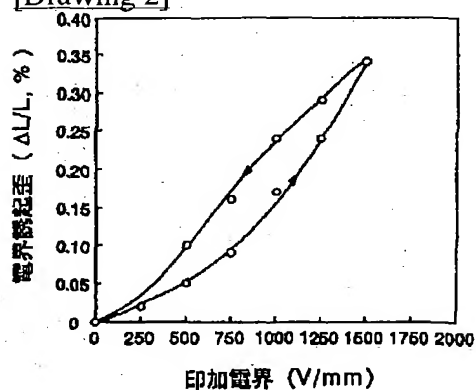
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



試料 :  $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.35\text{PbTiO}_3 - 0.15\text{PbZrO}_3$   
 室温で測定

[Translation done.]